



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002100575 A**(43) Date of publication of application: **05.04.02**

(51) Int. Cl

H01L 21/205
C30B 29/38
H01L 31/10
H01L 33/00
H01S 5/323

(21) Application number: **2000290908**(71) Applicant: **NICHIA CHEM IND LTD**(22) Date of filing: **25.09.00**(72) Inventor: **YONEDA AKINORI**

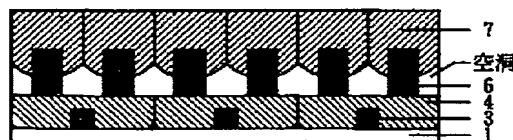
(54) **LOW DEFECT NITRIDE SEMICONDUCTOR
 SUBSTRATE AND ITS FABRICATING METHOD**

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nitride semiconductor for use in a light emitting element, e.g. a light emitting diode or a laser diode, or a light receiving element, e.g. a solar cell or a photosensor, and a method for growing a low defect nitride semiconductor substrate comprising a nitride semiconductor.

SOLUTION: A first protective film is formed in pattern on a different kind of substrate and a nitride semiconductor is grown at the window part of the protective film. Subsequently, the first protective film is removed and a nitride semiconductor layer is grown in the lateral direction using the nitride semiconductor as a nucleus. Furthermore, a second protective film is formed in pattern thereon, a nitride semiconductor is grown at the window part of the protective film, the second protective film is removed and a nitride semiconductor layer is grown in the lateral direction using the nitride semiconductor as a nucleus.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-100575

(P2002-100575A)

(43) 公開日 平成14年4月5日 (2002.4.5)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

4 G 0 7 7

C 3 0 B 29/38

C 3 0 B 29/38

D 5 F 0 4 1

H 0 1 L 31/10

H 0 1 L 33/00

C 5 F 0 4 5

33/00

H 0 1 S 5/323

5 F 0 4 9

H 0 1 S 5/323

H 0 1 L 31/10

A 5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2000-290908 (P2000-290908)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(22) 出願日

平成12年9月25日 (2000.9.25)

(72) 発明者 米田 章法

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

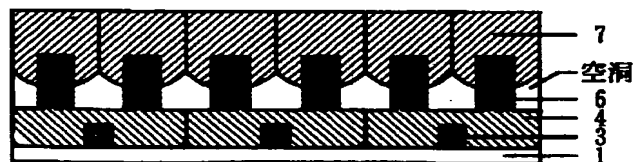
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低欠陥窒化物半導体基板及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発光ダイオード、レーザダイオード等の発光素子、あるいは太陽電池、光センサー等の受光素子に使用される窒化物半導体に係わり、特に窒化物半導体よりなり低欠陥である窒化物半導体基板の成長方法に関する。

【解決手段】 異種基板上に第1の保護膜をパターン形状に形成し、保護膜の窓部に窒化物半導体を成長した後、第1の保護膜を除去した後、窒化物半導体を核として窒化物半導体層を横方向成長させ、さらに、その上に第2の保護膜をパターン形状に形成し、保護膜の窓部に窒化物半導体を成長した後、第2の保護膜を除去し、その後窒化物半導体を核として窒化物半導体層を横方向成長させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】窒化物半導体と異なる異種基板上に、パターン形状に第 1 の保護膜を形成する工程と、前記第 1 の保護膜の窓部に窒化物半導体から成る第 1 のシード結晶を成長させ、前記第 1 の保護膜を取り除くことにより、核となる第 1 のシード結晶を周期的なストライプ状、格子状又は島状、多角形を有する柱状に形成する工程と、前記第 1 のシード結晶を覆って、基板全面に第 1 の窒化物半導体層を成長させる工程と、前記第 1 の窒化物半導体層上に、パターン形状に第 2 の保護膜を形成する工程と、前記第 2 の保護膜の窓部に窒化物半導体から成る第 2 のシード結晶を成長させ、前記第 2 の保護膜を取り除くことにより、核となる第 2 のシード結晶を周期的なストライプ状、格子状又は島状、多角形を有する柱状に形成する工程と、前記第 2 のシード結晶を覆って、基板全面に第 2 の窒化物半導体層を成長させる工程とを備えた窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 2】前記第 2 の保護膜が、第 1 のシード結晶上部及び第 1 の窒化物半導体同士の接合部上部にパターン形成されることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 3】前記保護膜が、融点 1200℃以上の金属、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、及びこれらの多層膜から成る群から選択された 1 種から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 4】前記異種基板は、サファイア、スピネル又は炭化ケイ素であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 5】前記第 1 のシード結晶の幅 (W_s) と第 1 のシード結晶の窓部の幅 (W_w) との比 W_w/W_s が、1～20であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 6】前記第 2 のシード結晶の膜厚が、5 μm 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 7】前記第 2 の窒化物半導体層は、第 1 のシード結晶上部及び第 1 の窒化物半導体同士の接合部上部に空洞を有することを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 8】窒化物半導体と異なる異種基板上に、周期的なストライプ状、格子状又は島状、多角形を有する柱状に等間隔で形成された窒化物半導体から成る第 1 のシード結晶と、前記第 1 のシード結晶を覆って、基板全面に形成された第 1 の窒化物半導体層と、前記第 1 の窒化物半導体層上に、周期的なストライプ

状、格子状又は島状、多角形を有する柱状に形成された窒化物半導体から成る第 2 のシード結晶と、前記第 2 のシード結晶を覆って形成された第 2 の窒化物半導体層であり、第 2 のシード結晶どうしの間には空洞を有する窒化物半導体基板。

【請求項 9】前記異種基板は、サファイア、スピネル又は炭化ケイ素であることを特徴とする請求項 8 に記載の窒化物半導体基板。

10 【請求項 10】前記第 2 のシード結晶は、第 1 のシード結晶上部及び第 1 の窒化物半導体同士の接合部上部を避けて形成されることを特徴とする請求項 8 に記載の窒化物半導体基板。

【請求項 11】前記第 1 のシード結晶の幅 (W_s) と第 1 のシード結晶の窓部の幅 (W_w) との比が W_w/W_s が、1～20であることを特徴とする請求項 8 に記載の窒化物半導体基板。

【請求項 12】前記第 2 のシード結晶の膜厚が、5 μm 以上であることを特徴とする請求項 8 に記載の窒化物半導体基板。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光ダイオード、レーザダイオード等の発光素子、あるいは太陽電池、光センサー等の受光素子に使用される窒化物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, $0 \leq X$, $0 \leq Y$, $X+Y \leq 1$) よりなる窒化物半導体素子の成長方法に関し、特に基板上に低欠陥の窒化物半導体を成長させる成長方法に関する。

【0002】

30 【従来の技術】近年、窒化物半導体素子を用いた発光ダイオード (LED) や半導体レーザー (LD) の研究が活発に行われており、高輝度の発光ダイオード (LED) や室温連続発振可能な半導体レーザー (LD) が実現されている。このような窒化物半導体素子を形成する一般的な方法は、サファイア、スピネル、炭化ケイ素のような窒化物半導体と異なる異種基板を用い、その上にバッファ層を介して窒化物半導体が成長しないかあるいは成長しにくい材料からなる SiO_2 等の保護膜を成長させストライプ形状とし、この上に窒化物半導体を選択成長させる方法が知られている。また、サファイア、スピネル、炭化ケイ素のような窒化物半導体と異なる異種基板を用い、その上に下地層となる窒化物半導体を成長させ、該窒化物半導体を部分的にストライプ形状とし、形成された下地層の側面に窒化物半導体の横方向の成長を利用しながら該下地層上に窒化物半導体を選択成長させる方法が知られている。これらは、異種基板上に窒化物半導体素子を成長させる場合に、格子定数の違いから発生する転位を低減できる窒化物半導体の横方向の成長方法であり、エピタキシャルラテラルオーバーグロウス (Epitaxially lateral over growth: ELOG) と呼

50

ばれている。このような成長方法により得られた窒化物半導体基板は、従来の窒化物半導体の成長方法に比べ、低欠陥である窒化物半導体基板が期待できる。

【0003】例えば、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1988) pp. L309-L312には、サファイア基板上に成長させた窒化ガリウム上にSiO₂等の保護膜を部分的に形成して、この上に新たな窒化ガリウムを成長させることが開示されている。SiO₂上には窒化ガリウムが直接成長しないため、保護膜の窓部に露出した窒化ガリウムが成長核となり、保護膜の上の領域において窒化ガリウムが横方向に成長する。したがって、SiO₂保護膜上に低転位密度の窒化ガリウムを成長させることができる。

【0004】また、特開平11-145516号公報には、SiO₂保護膜を形成する代わりに、シリコン基板上に成長したAlGa_xN層をストライプ状にエッチングしてシリコン基板を部分的に露出させ、この上に窒化ガリウムを成長させる方法が開示されている。窒化ガリウムはシリコン基板上にはエピタキシャル成長しないため、ストライプ状のAlGa_xN層を成長核として、窒化ガリウムが横方向にエピタキシャル成長する。したがって、シリコン基板の露出部分の上に低転位密度の窒化ガリウムを成長させることができる。

【0005】これらのELOG成長法によれば、従来のバッファ層を用いて成長させた窒化物半導体層に比べて、結晶欠陥密度を2桁以上減少させることができる。したがって、これらのELOG成長法によって製造された窒化物半導体基板に、LED素子、LD素子、受光素子などの種々の窒化物半導体素子を形成することにより、窒化物半導体素子の寿命特性を飛躍的に向上させることができる。例えば、ELOG成長させた窒化ガリウム基板を用いて製造された窒化ガリウム系化合物半導体レーザは、1万時間以上の連続発振を達成することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述にある前記の成長方法では、基板上に窒化物半導体を形成すると、保護膜上の窒化物半導体層に発生する結晶欠陥は減少するものの、その上に成長させる窒化物半導体が保護膜の分解等により結晶性を低下させる問題があった。

【0007】また、この成長方法において、酸化ケイ素等の保護膜上に窒化物半導体を成長させる場合、酸化ケイ素が分解する場合があります。酸化ケイ素が分解すると、酸化ケイ素上から窒化物半導体が異常成長したり、窒化物半導体の結晶性の低下を招くことがある。一方、酸化ケイ素の分解を抑えるために低い温度で窒化物半導体を成長させると、窒化物半導体の単結晶が得られにくく、窒化物半導体層の結晶性が低下する。

【0008】上述にある後記の成長方法については、窒

化物半導体の成長時に酸化ケイ素等の保護膜を有しないために、保護膜の分解による結晶性の低下をなくすることができる。さらに、AlGa_xN層をエッチングすることによりストライプ状の核を形成し、この核から窒化ガリウムを横方向に成長させることにより、低欠陥の窒化物半導体層を得ることができる。しかしながら、エッチングにより形成した核となるストライプ状AlGa_xNの端面は、形状が良くないため、窒化ガリウムの横方向成長時にできる接合部が拡大する可能性がある。この窒化ガリウム同士の接合部とは欠陥が集中する部分であるため、欠陥が多い接合部が拡大することにより窒化物半導体の結晶性が低下する問題があった。

【0009】そこで、本発明の目的は、上記に示すELOG成長により製造された窒化物半導体基板よりも、結晶性がよく、量産性を向上させた、優れた発光素子及び受光素子を形成することのできる窒化物半導体基板を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明に係る窒化物半導体基板は、窒化物半導体と異なる異種基板上に、パターン形状に第1の保護膜を形成する工程と、前記第1の保護膜の窓部に窒化物半導体から成る第1のシード結晶を成長させ、前記第1の保護膜を取り除くことにより、窒化物半導体から成る第1のシード結晶を周期的なストライプ状、格子状又は島状、多角形を有する柱状に形成する工程と、前記第1のシード結晶を覆って、基板全面に第1の窒化物半導体層を成長させる工程と、前記第1の窒化物半導体層上に、パターン形状に第2の保護膜を形成する工程と、前記第2の保護膜の窓部に窒化物半導体から成る第2のシード結晶を成長させ、前記第2の保護膜を取り除くことにより、窒化物半導体から成る第2のシード結晶を周期的なストライプ状、格子状又は島状、多角形を有する柱状に形成する工程と、前記第2のシード結晶を覆って、基板全面に第2の窒化物半導体層を成長させる工程とを備えることを特徴とする。

【0011】本発明において、第2の保護膜が、第1のシード結晶上部及び第1の窒化物半導体同士の接合部上部にパターン形成されることを特徴とする。

【0012】また、本発明において第1及び第2の保護膜としては、融点1200℃以上の金属、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、及びこれらの多層膜等を用いることができる。

【0013】また、本発明において異種基板には、サファイア、スピネル又は炭化ケイ素を用いることができる。

【0014】本発明において、第1のシード結晶の幅(W_s)と第1のシード結晶の窓部の幅(W_w)との比W_w/W_sが、1~20である。

【0015】本発明において、第2のシード結晶の厚さ

が、 $5\mu\text{m}$ 以上である。

【0016】本発明において、第2の窒化物半導体層は、第1のシード結晶上部及び第1の窒化物半導体同士の接合部上部に空洞を有する。

【0017】窒化物半導体と異なる異種基板上に、周期的なストライプ状、格子状又は島状、多角形を有する柱状に等間隔で形成された窒化物半導体から成る第1のシード結晶と、前記第1のシード結晶を覆って、基板全面に形成された第1の窒化物半導体層と、前記第1の窒化物半導体層上に、周期的なストライプ状、格子状又は島状、多角形を有する柱状に形成された窒化物半導体から成る第2のシード結晶と、前記第2のシード結晶を覆って形成された第2の窒化物半導体層であり、第2のシード結晶どうしの間には空洞を有する窒化物半導体基板である。

【0018】本発明において、第2のシード結晶は、第1のシード結晶上部及び第1の窒化物半導体同士の接合部上部を避けて形成される。

【0019】本発明において、第1のシード結晶の幅(W_s)と第1のシード結晶の窓部の幅(W_w)との比 W_w/W_s が、 $1\sim 20$ であり、第2のシード結晶の厚さが、 $5\mu\text{m}$ 以上である。

【0020】上記製造方法により得られた窒化物半導体基板は、窒化物半導体から成るシード結晶をエッチングにより形成するのではなく、窓部を有する保護膜を形成し、この保護膜の窓部にシード結晶を成長させ、その後、保護膜のみを除去することにより、核となるシード結晶を形成する。これにより、窒化物半導体から成るシード結晶の端面を劣化させることなく、シード結晶より窒化物半導体層を成長させることができる。そのため、窒化物半導体層を成長させるのに核となるシード結晶をエッチングで形成した場合よりも、端面形状がよく、横方向に成長した窒化物半導体同士の接合部にできる結晶欠陥の数及び幅を減少することができる。さらに、第2のシード結晶を形成し、第2の窒化物半導体層を成長させるため、より低欠陥の窒化物半導体基板を得ることができる。これは、第2のシード結晶を第1の窒化物半導体層の結晶性のよい範囲の窒化物半導体上に形成するためである。第1の窒化物半導体層において、第1のシード結晶上部及び第1の窒化物半導体同士の接合部には、結晶欠陥が集中するため、この範囲を避け、第2のシード結晶を形成する。また、第2の窒化物半導体層を成長させる時に、ストライプ状の第2のシード結晶の窓部には空洞を有するため、第2の窒化物半導体層には結晶欠陥の転位が延びず、結晶性の良い窒化物半導体基板を得ることができる。

【0021】第2のシード結晶の厚さが、 $5\mu\text{m}$ 以上であると、第2の窒化物半導体層の成長後に、第2のシード結晶の窓部に空洞を有することができる。このため、第2の窒化物半導体層は、結晶欠陥の多い第2のシード

結晶の窓部からの転位の伝播を防ぐことができる。さらに、空洞を有することで基板の反りを緩和することもできる。

【0022】また、保護膜に融点が 1200°C 以上の金属、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、又はこれらの多層膜を用いる。これらの保護膜材料は、その表面に窒化物半導体が成長しないか、成長しにくい性質を有する。そのため、保護膜上に、窒化物半導体を成長させることなく、保護膜の窓部に窒化物半導体を成長させることができる。

【0023】第1のシード結晶の幅(W_s)と第1のシード結晶の窓部の幅(W_w)との比 W_w/W_s が、 $1\sim 20$ となるように調整することにより、結晶欠陥の転位を減らすことができる。これは、第1のシード結晶に結晶欠陥が集中するためであり、第1のシード結晶の窓部の幅を広くすることにより、第1のシード結晶から横方向に成長する第1の窒化物半導体を結晶性よく得ることができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。

【0025】図6は、本発明の成長方法により得られる、異種基板上に成長された窒化物半導体を模式的に示す断面図である。異種基板1上に第1の保護膜2を成膜し、その後、シード結晶を成長させるための窓部をパターン形状に形成し、さらに、第1の保護膜2の窓部よりバッファ層(図示されていない)、第1のシード結晶3を成長させ、その後、第1の保護膜2のみ取り除き、第1のシード結晶3を核として第1の窒化物半導体層4を横方向に成長させる。さらに、第1の窒化物半導体層4上に第1の保護膜2と同様に、第2の保護膜5をパターン形成し、第2の保護膜5の窓部より第2のシード結晶6を成長させ、その後、第2の保護膜5のみ取り除き、第2のシード結晶6を核として第2の窒化物半導体層7を横方向に成長させることにより窒化物半導体基板を得る

【0026】ここで、第1のシード結晶3、第1の窒化物半導体層4、第2のシード結晶6、第2の窒化物半導体層7は、いずれも一般式 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($0\leq x$ 、 $0\leq y$ 、 $x+y\leq 1$)によって表されることができ、これらは互いに異なる組成であってもよい。

【0027】さらに、前記第1のシード結晶3、第1の窒化物半導体層4、第2のシード結晶6、第2の窒化物半導体層7には、アンドープ(不純物をドーブしない状態、undoped)、Si等のn型不純物又は、Mg等のp型不純物をドーブした窒化物半導体を用いることができる。

【0028】また、上記第1の保護膜2及び第2の保護膜5には、表面に窒化物半導体が成長しないか、成長しにくい性質を有するものを用いる。

【0029】また、第2のシード結晶6は、第1のシード結晶上及び第1の窒化物半導体層4同士の接合部上を避けて形成されることにより、第2のシード結晶は結晶欠陥の少ない核となる。

【0030】また、異種基板1上に第1のシード結晶3を成長する前に、バッファ層を成長させることにより、異種基板と窒化物半導体との格子定数不整を緩和し、結晶欠陥を低減することができ、さらに、表面モフォロジーが良好な窒化物半導体を得ることができる。

【0031】図1～図6は、実施の1形態として、窒化物半導体の成長方法を示す工程断面図である。以下に、本発明における実施の1形態の窒化物半導体の成長方法及び好適な材料について説明する。

【0032】まず、図1に示すように、異種基板1上に、第1の保護膜2をCVD、スパッタまたは、蒸着等の方法により成膜する。本発明において、異種基板1には、具体例として、(0001)面[C面]、(11-02)面[R面]、及び(112-0)面[A面]のいずれかを主面とするサファイア、並びに(111)面を主面とするスピネル(MgAl₂O₄)のような絶縁性基板、SiC(6H、4H、3Cを含む)、その他ZnS、ZnO、Si及び窒化物半導体と格子接合する酸化物基板等、窒化物半導体と異なる基板材料を用いることができる。ここで基板1が、(0001)面[C面]を主面とするサファイアであるとき、前記第1の保護膜2がそのサファイアの(112-0)面[A面]に対して垂直なストライプ形状を有していること[窒化物半導体の(101-0)[M面]に垂直方向にストライプを形成すること]が好ましく、また(112-0)面[A面]を主面とするサファイアであるとき、前記第1の保護膜2はそのサファイアの(11-02)面[R面]に対して垂直なストライプ形状を有していることが好ましく、また(111)面を主面とするスピネルであるとき、前記第1の保護膜2はそのスピネルの(110)面に対して垂直なストライプ形状を有していることが好ましい。また本発明の成長方法において、異種基板1となる材料の主面をオフアングルさせた基板、さらにステップ状にオフアングルさせた基板を用いることもできる。

【0033】次に前記第1の保護膜2としては、窒化物半導体が成長しないか又は、成長しにくい材料からなるものが好ましく、具体例としては、酸化ケイ素(SiO_x)、窒化ケイ素(SiN_x)、酸化チタン(TiO_x)、酸化ジルコニウム(ZrO_x)、又はこれらの多層膜の他、1200℃以上の融点を有する金属等を用いることができる。さらに第1の保護膜2の膜厚としては特に限定されないが、2μm～5μmであれば、窓部より窒化物半導体が成長しやすくなるため好ましい。

【0034】また、前記第1の保護膜をストライプ状に形成する場合において、第1の保護膜のストライプ幅としては、特に限定されないが、シード結晶を成長させる

ための第1の保護膜の窓部幅が好ましくは2μm～10μm、より好ましくは3μm～5μmとし、第1の保護膜の幅としては、10μm～18μm、好ましくは15μm～17μmである。

【0035】前記第1の保護膜をエッチングによりパターン形成後、エッチングにより荒れた保護膜の端面をウェットエッチングをすることにより保護膜の端面の荒れをなくすることができる。これにより、第1の保護膜の窓部から成長させる第1のシード結晶の結晶特性、特に端面形状をよくすることができる。

【0036】次に、図2に示すように第1の保護膜2の窓部上にMOCVD等の方法によりバッファ層(図示されていない)及び第1のシード結晶3を成長させ、その後、第1の保護膜のみを除去する。まず、異種基板1上に第1の保護層2を形成させた後、バッファ層を成長させる。バッファ層としては、第1のシード結晶3よりも低温で成長させるものが好ましく、例えばAlN、GaN、AlGaN、InGaN等が用いられ、900℃以下300℃以上の温度で、膜厚0.5μm～10オングストロームで成長される。このように異種基板1上にバッファ層を900℃以下の温度で形成すると、異種基板1と第1のシード結晶3との格子定数不整を緩和し、第1のシード結晶3の結晶欠陥が少なくなるため好ましい。

【0037】次に、保護膜の窓部上に成長させたバッファ層上に、第1のシード結晶3を成長させる。この第1のシード結晶3としては、アンドープのGaN、n型不純物をドーブしたGaN、またはp型不純物をドーブしたGaNを用いることができる。また第1のシード結晶3は、バッファ層よりも高温で成長させるのが好ましく、具体的には900～1100℃、より好ましくは1050℃で成長され、また膜厚は、特に限定されず、好ましくは1～5μm、より好ましくは2～3μmである。この範囲の膜厚で第1のシード結晶を成長させることにより、基板の反り及び異常成長を抑制することができるため好ましい。さらに、第1のシード結晶3を成長後、第1の保護膜2のみ除去し、図2に示す核を形成する。

【0038】次に、図3に示すように、第1の窒化物半導体層4を、第1のシード結晶と同様の成長条件で前記第1のシード結晶3を核として成長させる。第1の窒化物半導体層4としては、アンドープのGaN、n型不純物をドーブしたGaN、またはp型不純物をドーブしたGaNを用いることができ、前記第1のシード結晶3を核として横方向に成長させる。第1の窒化物半導体層4の好ましい膜厚としては、5～20μmであり、さらに好ましくは7～15μmである。この範囲より薄い膜厚であると、第1の窒化物半導体4の最上面が成長しきれないために空隙ができ、鏡面を得ることができない。また、この範囲より厚い膜厚で成長させると、基板に反り

が生じ、結晶欠陥が拡散する問題が生じる。

【0039】第1の窒化物半導体4を成長後、図4に示すように、第2の保護膜5を第1の保護膜2と同様の成膜条件で成膜し、エッチングにより窓部を有するためのパターン形状を形成する。第2の保護膜5の成膜条件としては、特に限定しないが、第1の保護膜の成膜条件と同様でよく、第2の保護膜5の膜厚としては、5～10 μm 、さらに好ましくは6～8 μm である。ここで、第2の保護膜5は第1のシード結晶上部及び、第1の窒化物半導体の接合部を覆うようにパターン形成され、後に第2のシード結晶が成長する第2の保護膜の窓部幅が等間隔で形成されるのが好ましい。第2の保護膜5も第1の保護膜と同様に、窓部をRIE等のエッチングにより形成後、ウェットエッチングにより第2の保護膜5の端面形状をよくする。

【0040】次に、第2の保護膜5の窓部より、第2のシード結晶6を第1のシード結晶と同様の条件で成長させる。ここで、第2のシード結晶6の膜厚としては、後の工程で第2の窒化物半導体層を成長させたときに、第2のシード結晶6の窓部に空洞を有する形状とする膜厚であれば特に限定されず、好ましくは5～10 μm 、より好ましくは5～7 μm とする。その後、図5に示すように第2の保護膜のみを除去するが、第2の保護膜は、完全に除去する必要はなく、1 μm 以下の膜厚であれば残してもよい。

【0041】次に、図6に示すように、第2のシード結晶6を核として第2の窒化物半導体層7を成長させる。成長条件としては、特に限定されないが、第1の窒化物半導体層4と同様の条件で成長させることにより、低欠陥かつ欠陥均一であり、最上面が鏡面である窒化物半導体基板を得ることができる。ここで、第2の窒化物半導体層7の膜厚としては、好ましくは5～30 μm 、より好ましくは7～15 μm である。

【0042】本発明の窒化物半導体の成長方法において、第1のシード結晶3、及び第1の窒化物半導体層4、第2のシード結晶6、第2の窒化物半導体等の窒化物半導体を成長させる方法としては、特に限定されないが、MOVPE（有機金属気相成長法）、HVPE（ハライド気相成長法）、MBE（分子線エピタキシー法）、MOCVD（有機金属化学気相成長法）等、窒化物半導体を成長させるのに知られている全ての方法を適用できる。好ましい成長方法としては、膜厚が100 μm 以下ではMOCVD法を用いると成長速度をコントロールし易い。MOVPE法は、結晶をきれいに成長させることができ好ましい。しかし、MOVPE法は時間がかかるため、厚膜を成長させる場合にはHVPE法が好ましい。

【0043】更に本発明の窒化物半導体基板は、上記に示す製造方法により得られる低欠陥及び欠陥均一であり、結晶欠陥の伝播が抑制される窒化物半導体基板であ

るため、この窒化物半導体基板上に、少なくともn型窒化物半導体層、活性層、及びp型窒化物半導体層を有する素子構造を有する窒化物半導体素子を製造すると、良好な寿命特性が得られると共に、歩留まりを向上させることができ好ましい。

【0044】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが本発明はこれに限定されない。

【実施例1】実施例1における各工程を図1～図6を用いて示す。また実施例1はMOCVD法について示すものであるが、本発明の方法は、MOCVD法に限るものではなく、例えばHVPE法、MBE法、その他、窒化物半導体を成長させる方法を適用できる。

【0045】基板1には、2インチ ϕ 、C面を主面とし、オリフラ面をA面とするサファイア基板を用い、このサファイア基板上に、CVD装置を用い、第1の保護膜2としてSiO₂を膜厚4 μm で成膜し、その後、図1に示すようにドライエッチングにより第1の保護膜をストライプ幅17 μm 、窓部3 μm のストライプ状にし、さらに、端面をウェットエッチングにより荒れをなくす。

【0046】次に、図2に示すように、温度を510℃にして、キャリアガスに水素、原料ガスにアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）を用い、保護膜の窓部にGaNよりなるバッファ層（図示されていない。）を200オングストロームの膜厚で成長させ、バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1050℃まで上昇させ、1050℃になったら、原料ガスにTMG、アンモニアを用い、アンドープGaNよりなる第1のシード結晶3をバッファ層上に3 μm の膜厚で成長させる。

【0047】次に第1のシード結晶3を成長後、ウェットエッチング法により、バッファードフッ酸（BHF）を用い第1の保護膜2のみを除去させる。第1の保護膜2を除去することにより、核となるストライプ形状の第1のシード結晶3を形成することができる。

【0048】その後、図3に示すように1050℃の温度で、原料ガスにTMG、アンモニアを用い、アンドープGaNよりなる第1の窒化物半導体層4を10 μm の膜厚で成長させる。

【0049】次に、図4に示すように第2の保護膜5を第1の窒化物半導体層4上にCVD装置を用い、膜厚7 μm で成膜後、保護膜の幅5 μm 、保護膜の窓部の幅5 μm でストライプ形成する。

【0050】次に、第2の保護膜5の窓部に第2のシード結晶6をMOCVD装置で第1のシード結晶と同じ条件で5 μm 成膜し、その後、第2の保護膜5のみを第1の窒化物半導体層4が露出するように除去する。

【0051】次に、図6に示すように、第2のシード結晶を核として第2の窒化物半導体層7を15 μm の膜厚で成長させる。

【0052】以上のようにして得られる窒化物半導体基板は非常に結晶欠陥が低減されたものであり、高出力LED等の基板に用いることができる。

【0053】【実施例2】前記実施例1において、第2のシード結晶を成長後、第2の保護膜を除去する際に、第2の保護膜を膜厚0.5 μ m残した状態で、第2の窒化物半導体層を成長させる他は同様にして窒化物半導体基板を成長させる。以上の方法により得られる窒化物半導体は、実施例1と同様に低欠陥かつ欠陥均一である窒化物半導体を得ることができる。

【0054】【実施例3】前記実施例1及び実施例2において、第2の窒化物半導体を成長させる際に、成長と同時にn型不純物であるSiを $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ドーピングして15 μ mの膜厚で成長させる他は同様にして窒化物半導体を成長させる。得られた窒化物半導体は、実施例1と同様に低欠陥かつ欠陥均一の窒化物半導体を得ることができる。

【0055】【実施例4】前記実施例1及び実施例2において、第2の窒化物半導体を成長させる際に、成長と同時にp型不純物であるMgを $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ドーピングして15 μ mの膜厚で成長させる他は同様にして窒化物半導体を成長させる。得られた窒化物半導体は、実施例1と同様に低欠陥かつ欠陥均一の窒化物半導体を得ることができる。

【0056】

【発明の効果】本発明は、上記の如く、基板上に成長させる窒化物半導体の核となるシード結晶の端面形状をよ

くすること及び2段階で横方向成長を行うことにより結晶欠陥を減少させ結晶性が良好であり、欠陥均一な窒化物半導体を得ることができる。また更に、本発明により得られた窒化物半導体を基板として素子構造を成長させると、寿命特性等の素子性能が良好な窒化物半導体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の製造の一工程において得られる窒化物半導体基板を模式的に示す断面図である。

10 【図2】図2は、本発明の製造の一工程において得られる窒化物半導体基板を模式的に示す断面図である。

【図3】図3は、本発明の製造の一工程において得られる窒化物半導体基板を模式的に示す断面図である。

【図4】図4は、本発明の製造の一工程において得られる窒化物半導体基板を模式的に示す断面図である。

【図5】図5は、本発明の製造の一工程において得られる窒化物半導体基板を模式的に示す断面図である。

【図6】図6は、本発明の製造の一工程において得られる窒化物半導体基板を模式的に示す断面図である。

20 【符号の説明】

- 1・・・異種基板
- 2・・・第1の保護膜
- 3・・・第1のシード結晶
- 4・・・第1の窒化物半導体層
- 5・・・第2の保護膜
- 6・・・第2のシード結晶
- 7・・・第2の窒化物半導体層

【図1】



【図3】



【図5】



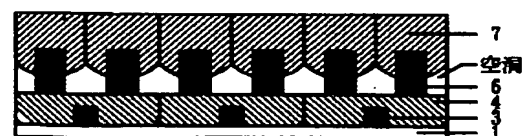
【図2】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G077 AA03 BE15 DB08 ED06 EE05
EE07 EF01
5F041 AA40 CA34 CA40 CA65
5F045 AA04 AB09 AB14 AB17 AB18
AB32 AC08 AC12 AD07 AD08
AD09 AD10 AD11 AD12 AD13
AD14 AD15 AF02 AF03 AF06
AF09 AF13 AF20 BB12 CA10
CA12 CA13 DA53 HA12
5F049 MA01 MB07 PA04 SS07
5F073 CA01 CB05 DA05 EA24

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-313739

(P2002-313739A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	4 G 0 7 7
C 3 0 B 25/02		C 3 0 B 25/02	Z 4 M 1 0 4
	29/38		D 5 F 0 4 1
H 0 1 L 29/43		H 0 1 L 33/00	C 5 F 0 4 5
	33/00	H 0 1 S 5/323	6 1 0 5 F 0 7 3
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-117910 (P2001-117910)

(22) 出願日 平成13年4月17日 (2001. 4. 17)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 森田 大介

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

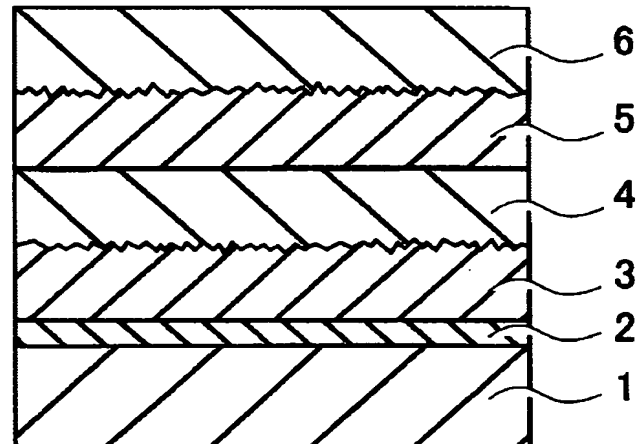
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体基板、及びその成長方法

(57) 【要約】

【課題】 基板上に窒化物半導体を厚膜成長が可能であり、貫通転位を低減させた窒化物半導体基板を提供する。

【解決手段】 基板上に窒化物半導体を成長させる方法であって、窒化物半導体内に成長界面を少なくとも2つ有することにより基板と窒化物半導体との応力差を緩和させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に窒化物半導体を成長させた窒化物半導体基板であって、

基板上の窒化物半導体にクレーター、又は凸型の斜面を有する成長界面を少なくとも 2 つ備えた窒化物半導体基板。

【請求項 2】 前記凸型の斜面は水平方向に連続して存在することにより成長界面を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板。

【請求項 3】 基板上に気相エピタキシャル成長法を用いて窒化物半導体を成長させる窒化物半導体基板の成長方法であって、

基板上に、第 1 の窒化物半導体層と、その上に第 2 の窒化物半導体層とを成長させ、前記第 1 の窒化物半導体層と前記第 2 の窒化物半導体層との界面にクレーター、又は凸型の斜面を有する成長界面を形成する工程を備える窒化物半導体基板の成長方法。

【請求項 4】 前記基板上に、窒化物半導体から成る核、又は層を下地層として成長させ、その下地層を介して前記第 1 の窒化物半導体層を成長させることを特徴とする請求項 3 に記載の窒化物半導体基板の成長方法。

【請求項 5】 前記成長界面を形成する工程を少なくとも 2 以上有する請求項 3 又は請求項 4 に記載の窒化物半導体基板の成長方法。

【請求項 6】 前記気相エピタキシャル成長法はハイドライド気相エピタキシャル成長法である請求項 3 乃至請求項 5 に記載の窒化物半導体の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光ダイオード、レーザダイオード等の発光素子、あるいは太陽電池、光センサー等の受光素子、又は電子デバイスなどに使用される窒化ガリウム系化合物半導体素子（ $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x+y \leq 1$ ）を有する窒化ガリウム系化合物半導体基板、及びその成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、窒化物半導体基板を用いた青色から紫外域にかけての短波長、また白色発光ダイオード（LED）や半導体レーザ（LD）が注目されている。半導体レーザは、DVD など、大容量・高密度の情報記録・再生が可能なディスクシステムへの利用に対する要求が高まりを見せている。そのため、このような LED 及び LD 等への利用、その他に受光素子、電子デバイスへの応用が期待される窒化物半導体基板を単結晶で得る方法が種々検討されている。

【0003】この窒化物半導体基板として例えば GaN をバルク単結晶で得る方法には高圧法などがあるものの、実用化には至っていない。そのため、窒化物半導体とは異なるサファイア等の基板を用い、この基板上に窒

化物半導体を成長させることで窒化物半導体基板とし LED や LD、電子デバイスに利用されている。

【0004】窒化物半導体基板とするには、基板と窒化物半導体との格子定数差から、基板上に窒化物半導体を直接成長させると、貫通転位が 10^{10} 個 cm^{-2} 程度発生するため、このような結晶性のよくない窒化物半導体基板上に LED や LD 等の半導体素子を成長させた場合は、寿命特性や素子特性が悪く、そのため結晶性を向上させるために基板上に 900°C 以下の低温で窒化物半導体から成るバッファ層を成長させる方法が用いられている。このバッファ層を成長させることにより、貫通転位を 10^8 個 cm^{-2} まで低減し、平坦で鏡面となる窒化物半導体基板の成長が可能となった。

【0005】窒化物半導体基板の表面に 10^8 個 cm^{-2} 程度の貫通転位が存在すれば、その貫通転位は、窒化物半導体基板上に成長させる半導体レーザ素子内にある活性層等に伝播するため、結晶性の低下が寿命特性に悪影響を与えるだけでなく、ホール移動度が小さいために電気的特性も悪くなる。

【0006】そのため、さらに貫通転位を 10^8 個 cm^{-2} 以下に減らす目的で窒化物半導体を基板上で横方向に成長させる方法を利用した ELOG（Epitaxially Lateral OverGrowth GaN）成長法が報告されている。この方法は、窒化物半導体に開口部である窓部を有する保護膜を形成し、この窓部より窒化物半導体を成長させ、さらに窒化物半導体を成長させることにより保護膜上に窒化物半導体を横方向成長させることで保護膜上において窒化物半導体を接合させ低転位の窒化物半導体基板を得ることができる。これは窒化物半導体が成長する領域において、発生した貫通転位は、保護膜の窓部より窒化物半導体の成長と共に縦方向、及び横方向に進行し、横方向に成長した窒化物半導体内の貫通転位は接合部に集束するため、横方向成長した窒化物半導体の成長領域表面の貫通転位は 10^6 個 cm^{-2} 程度まで低減する。

【0007】この ELOG 成長法は横方向成長した範囲は貫通転位が少ないものの、保護膜の窓部には貫通転位が多く、窒化物半導体基板の表面全体では結晶性のよくない範囲が存在することになり、窒化物半導体基板の表面全体を均一に貫通転位を低減させたものが期待されている。

【0008】また、成長速度が速く厚膜成長が可能な気相エピタキシャル成長法としてハイドライド気相エピタキシャル成長（Hydride Vapor Phase Epitaxy）法がある。このハイドライド気相エピタキシャル成長法は、他の有機金属気相成長（MOCVD）法などに比べて成長速度が速く数十～数百 μm の厚みをもつバルク単結晶が得られる特徴を持つ。そのため、ハイドライド気相エピタキシャル成長法により厚膜成長を行い、窒化物半導体の表面に発生する貫通転位を均一に低減させた基板が期待される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記に示すハイドライド気相エピタキシャル成長法によりサファイア等の基板上に窒化物半導体を厚膜成長させた窒化物半導体基板は割れが発生してしまう。そのため、厚膜成長させた窒化物半導体基板を1ウェハーで形成できず、厚膜基板上に窒化物半導体素子を成長させるのに2分割や3分割されたウェハーを使用しなければならず、分割されたウェハーを使用するのは1ウェハーを用いるのに比べて工程を増やすことになり全体での歩留まりを低下させてしまう。また、割れにより窒化物半導体素子の特性低下も考えられる。そこで、本発明は、このような問題を解決し、基板上に厚膜成長させた窒化物半導体基板でありながら割れ等を発生せず、厚膜成長と同時に貫通転位を低減させた窒化物半導体基板を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明における窒化物半導体基板は、基板上に窒化物半導体を成長させた窒化物半導体基板であって、基板上の窒化物半導体にクレーター、又は凸型の斜面を有する成長界面を少なくとも2つ備えた窒化物半導体基板である。

【0011】前記窒化物半導体基板は、前記凸型の斜面は連続して存在することにより成長界面を形成することを特徴とする。

【0012】本発明における窒化物半導体基板の成長方法は、基板上に気相エピタキシャル成長法を用いて窒化物半導体を成長させる窒化物半導体基板の成長方法であって、基板上に、第1の窒化物半導体層と、その上に第2の窒化物半導体層とを成長させ、前記第1の窒化物半導体層と前記第2の窒化物半導体層との界面にクレーター、又は凸型の斜面を有する成長界面を形成する工程を備える窒化物半導体基板の成長方法である。

【0013】前記窒化物半導体基板の成長方法は、前記基板上に、窒化物半導体から成る核、又は層を下地層として成長させ、その下地層を介して前記第1の窒化物半導体層を成長させることを特徴とする。

【0014】前記窒化物半導体基板の成長方法は、前記成長界面を形成する工程を少なくとも2以上有することを特徴とする。

【0015】前記窒化物半導体基板の成長方法は、ハイドライド気相エピタキシャル成長法であることを特徴とする。

【0016】ここで、基板とは窒化物半導体と異なる異種基板であれば、C面、R面、及びA面のいずれかを主面とするサファイアやSiC(6H、4H、3C)、スピネル、ZnS、ZnO、Si、GaAs等である。

又、窒化ガリウムのように一般式 $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq$

10

20

30

40

50

1)で示される窒化物半導体を基板とすることもできる。また、基板をウェハーとして使用する場合の大きさは特に限定されないが、1~5インチφのものが用いられており、基板の厚みも劈開やダイシングによるチップ化が可能な範囲であればよい。具体的には基板厚みは0.1mm以上とする。これらの基板は表面が平坦なものを使用するが、窒化物半導体から成る核、又は層を成長させることができれば、例えばエッチング等により細かい荒れを有するものや、基板の窒化物半導体の成長面に凹凸、斜面、階段形状を有するものや、基板の窒化物半導体の成長面に対し裏面に凹凸、溝等を有するものであってもよい。

【0017】本発明におけるクレーターとは、第1の窒化物半導体層を成長後に表面の平面上に形成される多角錐形状、又は円錐形状の窪みのことである。この窪みの大きさ、及び深さは $5\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下であり、この深さは同一成長界面における成長界面の高低差である。

【0018】また、本発明における凸型の斜面とは、第1の窒化物半導体層を成長後に表面が水平面に対して高低差を有する表面のことである。この凸型の斜面は、水平面に対して波形状やドット状の凸部を有するものであってもよい。

【0019】本発明における成長界面とは、以上に示す第1の窒化物半導体層の成長後にクレーターや凸型の斜面を形成し、次に第1の窒化物半導体層上に第2の窒化物半導体層を成長させた後に形成される第1の窒化物半導体層と第2の窒化物半導体層との界面を示す。この成長界面はクレーターの高低差を示すものであり、この高低差が $5\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下である。また、成長界面の高低差は連続して形成されているものがよい。

【0020】上記に示す窒化物半導体基板、及び窒化物半導体基板の成長方法とすることで、窒化物半導体内に形成された成長界面に同一組成内で様な結晶的に不均一な界面を有することにより、応力緩和され、基板上に窒化物半導体を具体例としては $30\mu m$ 以上の膜厚で成長可能であり、さらに、成長界面が連続した斜面を形成しているため、貫通転位は斜面で転位方向が曲げられ、この曲げられた貫通転位が成長界面上に成長した窒化物半導体内で集束し、貫通転位を低減させることができる。

【0021】上記に示す成長界面の高低差を有することにより、成長界面の表面は水平面に対して斜面であるため、貫通転位の進行方向を変えることができる。この進行方向を曲げられた貫通転位は図3に示すように、曲げられた貫通転位同士が欠陥ループを形成し、窒化物半導体の成長途中で貫通転位を減少させることができる。

【0022】また、窒化物半導体の成長界面を形成する工程を繰り返し行うことで、さらに貫通転位を低減させることができ、成長界面を2つ有する窒化物半導体基板

では単位面積あたりの貫通転位密度を 1×10^6 個/ cm^2 、好ましくは 7×10^5 個/ cm^2 とすることができる。この窒化物半導体基板は、選択的に結晶性のいい領域を形成するのではなく、窒化物半導体基板の表面全体を均一に低転位とすることができるため、安定した低転位基板を提供することができる。又、成長界面を2つ有することによりサファイア等の基板と窒化物半導体との間に生じる応力を分散することができる。この応力は熱膨張係数差であり、基板と窒化物半導体との成長界面だけでは、この応力を十分に緩和させることができない。そのため、窒化物半導体基板に反りを生じ、さらには割れや欠けを生じる。そこで、成長界面を窒化物半導体内に少なくとも2つ形成することで、このような問題を解決させる。この成長界面が貫通転位を収束させることにより、成長界面には結晶性の弱い部分、つまり貫通転位が存在し、ここで応力である引っ張り歪み等を緩和させることができる。また、基板上への $50 \mu\text{m}$ 以上の厚膜成長であれば、この成長界面を2つ有することで、窒化物半導体基板の反りや、基板と窒化物半導体との応力を段階的に緩和させ基板上への窒化物半導体の厚膜成長を可能とする。

【0023】以上に示したように、本発明では、サファイア等の基板上に窒化物半導体を特に厚膜で成長させた場合に基板と窒化物半導体の熱膨張差から窒化物半導体基板に割れや欠けを生じるが成長界面を基板と窒化物半導体との界面だけではなく、窒化物半導体内にも有することにより応力を緩和させることができ、この成長界面を窒化物半導体内に2つ以上有することにより $50 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $500 \mu\text{m}$ 以上の厚膜の窒化物半導体基板を提供することができる。

【0024】さらに、本発明における窒化物半導体基板の成長方法は、ハイドライド気相エピタキシャル成長装置内において、連続成長が可能であるため、保護膜等を用いた選択成長などと比較して、保護膜をストライプ形状等に形成するデバイス工程を無くすことができ、窒化物半導体基板の量産が可能となり、また基板を反応炉から取り出す工程も減るためゴミ等の付着による汚染をなくすることができる。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明における窒化物半導体基板は、基板上の窒化物半導体にクレター、又は凸型の斜面を有する成長界面を少なくとも2つ備えた窒化物半導体基板である。以下、本発明の実施形態について成長工程をもとに説明する。

【0026】基板1上に下地層2を成長させ、次に、第1の窒化物半導体層3を成長させ、その上に、第2の窒化物半導体層4を成長させることにより、第1の窒化物半導体層3と第2の窒化物半導体層4との間に界面を有する窒化物半導体基板とする。

【0027】本発明では、基板1にC面、R面、及びA

面のいずれかを主面とするサファイアやSiC(6H、4H、3C)、スピネル、ZnS、ZnO、GaAs、Si、又は窒化物半導体等を基板とする。好ましい基板としては、サファイア、SiC、スピネルが挙げられる。また、基板をオフアングルしていてもよく、この場合ステップ状にオフアングルした基板を用いると窒化物半導体からなる下地層の成長が結晶性よく成長する傾向にあり好ましい。この時のオフ角としては、 $0^\circ \sim 0.5^\circ$ 、好ましくは $0.1^\circ \sim 0.2^\circ$ とする。これらの基板は表面が平坦なものを使用するが、窒化物半導体から成る核、又は層を成長させることができれば、例えばエッチング等により細かい荒れを有するものや、基板に凹凸、斜面、階段形状を有するものであってもよい。

【0028】次に下地層2を基板1上に気相成長法により成長させることにより、基板1と窒化物半導体との格子定数不整合を緩和させることができる。例えば、窒化ガリウムとサファイアとの格子不整合は約15%と非常に大きいため、表面モフォロジーの良好な結晶性を有する基板を得るのは困難であった。下地層2にはこの格子定数の違いを緩和させる効果があり、具体例としては、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)、及び $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)が挙げられる。キャリアガスに水素、原料ガスにはトリメチルガリウム、トリメチルアルミニウム、トリメチルインジウム等を用い、 300°C 以上 900°C 以下の温度、 10 オングストローム以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の膜厚で成長させる。尚、この下地層2の膜厚は特に限定されず、複数層であってもよく、また省略することもできる。

【0029】この下地層が2層構造である場合には、例えば、核や薄膜から成る窒化物半導体を成長させ、次に組成の異なる窒化物半導体を成長させることによりC軸配向特性の優れた下地層2とすることができる。

【0030】この下地層を2層で成長させる場合の成長条件としては、MOCVD法を用い第1の下地層と第2の下地層とを同様のキャリアガス、原料ガスを用い、キャリアガスには水素、原料ガスにはトリメチルガリウム等を用い、第1の下地層を 300°C 以上 900°C 以下の低温で、薄膜を 10 オングストローム以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の膜厚で成長させた後、第2の下地層は成長温度を $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ として第1の下地層より高温で成長させる。この第2の下地層は、核として成長させるものは途中で成長を止め核とし、層とするものは更に成長を続けることでミラーを形成させる。このような2層構造としてミラーを形成するには、結晶の核密度の均一性や配向特性、及び大きさ、層の厚みの制御が容易であるMOCVD法を用いるのが好ましいが、他の気相成長法を用いることもできる。

【0031】第2の下地層を鏡面を有する層として成長させた場合の膜厚としては、第1の下地層を 10 オング

ストローム以上0.5 μm 以下の膜厚で成長させた後、第2の下地層を500オングストローム～50 μm で成長させれば、緩衝層としての効果もあり、貫通転位を減らす効果も有するため好ましい。

【0032】次に、下地層2を成長させた基板1上に、第1の窒化物半導体層3と第2の窒化物半導体層4とを成長させる。第1の窒化物半導体層3としては、成長界面がクレーター、又は凸型の斜面となるものであり、好ましくはこの凸型の斜面は連続して形成されているものである。また、この界面の高低差が好ましくは5 μm ～100 μm 、より好ましくは5 μm ～50 μm であれば、貫通転位の成長方向を斜面成長方向に曲げることができるため、第2の窒化物半導体層4の成長時にこの貫通転位同士を接合させ、貫通転位を集束させることができる。この窒化物半導体基板は30 μm 以上の膜厚で成長させても成長界面を有することにより応力緩和をすることができ、成長界面の形成により貫通転位を集束させることもできるが、さらに厚膜成長させることにより貫通転位を低減させる効果も有する。

【0033】さらに、上記成長界面を2つ形成するには、第2の窒化物半導体層4上に第3の窒化物半導体層5、その上に第4の窒化物半導体層6を成長させる。これにより、第1の窒化物半導体層3と、第2の窒化物半導体層4との間に成長界面を形成し、第3の窒化物半導体層5と、第4の窒化物半導体層6との間に成長界面を形成することができる。このような成長界面を形成するには、第1の窒化物半導体層、及び第3の窒化物半導体層の成長条件である成長速度を0.5 mm/hour以上、より好ましくは1～5 mm/hourとする。この成長速度で第1の窒化物半導体層を成長させれば、表面にクレーターや凸型の斜面を連続して形成することができ、その上に成長させる第2の窒化物半導体層や第4の窒化物半導体層との間に基板と窒化物半導体との応力を緩和する成長界面を形成することができる。

【0034】この下地層2の上に成長させる第1の窒化物半導体層3と第2の窒化物半導体層4とを成長速度を速く、短時間で成長させる場合にはハイドライド気相エピタキシャル成長法であるのが好ましい。成長界面を有する窒化物半導体基板となり、基板に発生する応力を緩和させ、厚膜を成長させることが可能となる。この厚膜成長した窒化物半導体基板は基板剥離を研削等により行うことができるため窒化物半導体から成る単体基板の形成に有効である。以下にHVPE装置を用いた成長工程、及び成長条件を示す。

【0035】本発明において、第1～第4の窒化物半導体層の成長方法はハイドライド気相エピタキシャル成長法を用いることができる。このハイドライド気相エピタキシャル成長法とは、ガリウム、アルミニウム、インジウム等の3族元素と、塩化水素等のハロゲンガスとを反応させて、3族元素の塩化物、臭化物、ヨウ化物などの

ハロゲン化物を得て、そのハロゲン化物をアンモニア、ヒドラジン等のN源と高温で反応させて窒化物半導体を得る方法である。

【0036】窒化物半導体としてGaNを成長させるには、HVPE装置内において、Gaメタルを入れた石英ボートを設置し、さらに石英ボートから離れた位置に基板を設置する。次にGaメタルと反応させるハロゲンガスの供給管と、ハロゲンガス供給管とは別に、N源供給管を設ける。

10 【0037】ハロゲンガスとしてはHCl等があり、キャリアガスと共にハロゲンガス管より導入される。このハロゲンガスとGa等の金属が反応することにより3族元素のハロゲン化物を生成させ、さらに、N源供給管より流したアンモニアガスと反応することにより第1～第4の窒化物半導体層とを下地層を介した基板上に成長させる。

【0038】ここで、第1、第3の窒化物半導体層の成長条件としては、成長速度が0.5 mm/hour以上であり、より好ましくは1～5 mm/hourとする。この成長速度で第1、第3の窒化物半導体層を成長させれば、表面にクレーターや凸型の斜面を連続して形成することができ、その上に成長させる第2、第4の窒化物半導体層との成長界面で基板と窒化物半導体との応力を緩和することができる。そのため、基板上に格子定数や熱膨張係数の違う窒化物半導体を厚膜で成長させることが可能となる。さらに、クレーターや凸型の斜面を形成することにより貫通転位を多方向に曲げることができる。そのため、第1の窒化物半導体層上に第2の窒化物半導体層を成長させ、第3の窒化物半導体層上に第4の窒化物半導体層を成長させることにより、多方向に曲げられた貫通転位は貫通転位同士が接合しループを形成して集束するために、転位を減少した窒化物半導体基板とすることができる。

【0039】また、第1の窒化物半導体層と第2の窒化物半導体層との成長速度を変えることは、窒化物半導体の成長方向を変えることであり、第2の窒化物半導体層を例えば横方向に優先的に成長させることにより貫通転位を集束させることができる。具体的には、第1の窒化物半導体層上に第1の窒化物半導体層よりも成長速度が遅い第2の窒化物半導体層を積層することにより、欠陥の減少を促進させ、鏡面で平坦性を有する低欠陥な窒化物半導体基板を得ることができる。このような窒化物半導体基板を得る条件としては、第1の窒化物半導体層の成長速度(R1)と、第2の窒化物半導体層の成長速度(R2)との比(R1/R2)が1以上であること、つまり第2の窒化物半導体層の成長速度を第1の窒化物半導体層の成長速度よりも遅くすることが好ましい。これは、第3の窒化物半導体層と第4の窒化物半導体層についても同様であり、第3の窒化物半導体層の成長速度(R3)と、第4の窒化物半導体層の成長速度(R4)

との比($R3/R4$)が1以上とし、第4の窒化物半導体層の成長速度を第3の窒化物半導体層の成長速度よりも遅くすることが好ましい。

【0040】この第1の窒化物半導体層の膜厚としては特に限定されないが、好ましくは $20\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 、より好ましくは $50\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ であり、圧力条件としては常圧、又は微減圧で成長させる。

【0041】第1～第3の窒化物半導体層には、アンドープに限らず、 n 型不純物として Si 、 Ge 、 Sn 及び S 等の少なくとも1種類をドーブしたもの、又は、 Mg 、 Be 、 Cr 、 Mn 、 Ca 、 Zn 等の p 型不純物をドーブしたもの等を用いることができる。このような n 型不純物をドーブすれば、縦方向に成長が促進される。そのため、第1の窒化物半導体層や第3の窒化物半導体層には n 型不純物をドーブし、縦方向の成長を促進させて、クレーター、や凸型の斜面を形成させるのが好ましい。また、第2の窒化物半導体層や第4の窒化物半導体層には p 型不純物をドーブするか、 n 型不純物と p 型不純物を同時ドーブさせて、横方向と縦方向の成長を促進させて、貫通転位の成長方向を曲げて収束させることで転位を低減することができ好ましい。

【0042】次に第1、第3の窒化物半導体層の成長後、この上に第2、第4の窒化物半導体層を以下の条件で成長させる。第2、第4の窒化物半導体層は、第1、第3の窒化物半導体層と同温、又はそれ以上の温度で成長させるのが好ましく、 1000°C 以上とする。ただし、第1の窒化物半導体層3と第2の窒化物半導体層4との温度差が大きければ基板に反りが発生するため成長温度差が少ない方が好ましい。また、第2の窒化物半導体層4の膜厚としては、最上面が鏡面になれば特に限定されず、第1の窒化物半導体層にあるクレーターや凸型斜面の高低差が埋まる範囲の膜厚であればよい。そのため、第2の窒化物半導体層は膜厚を $30\mu\text{m}$ 程度の成長が可能な気相成長法であればMOCVD法やMBE法等でも行うことができる。

【0043】第1～第4の窒化物半導体層の組成式としては、特に限定されず、一般式 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($0\leq x$ 、 $0\leq y$ 、 $x+y<1$)によって表すことができる。但し、第1の窒化物半導体層3と第2の窒化物半導体層4は互いに異なる組成であってもよい。

【0044】また、本発明における窒化物半導体基板は、厚膜成長が可能であるため、成長界面を2つ以上形成した後に、さらに貫通転位を低減させるためにELG成長させることで貫通転位をさらに低減させることも可能である。

【0045】上記の成長方法により得られた窒化物半導体基板は、厚膜基板とすることができる。さらに、最上面が平坦、且つ鏡面である貫通転位を均一に低減させた窒化物半導体基板と成る。本発明により得られた窒化物

半導体基板は厚膜成長が可能であるため、厚膜成長させた後、サファイア等の基板のみを除去した単体基板とすることもできる。そのため、裏面電極を形成することも可能となる。なお、本発明により得られた窒化物半導体基板上に成長させる窒化物半導体素子は窒化物半導体から成れば発光素子や受光素子、電子デバイスでもよい。

【0046】

【実施例】以下、本発明における実施例について図面を参照して説明する。

10 【実施例1】図1に示すように、基板1としてC面を主面、オリフラ面をA面とするサファイア基板を用い、MOCVD装置にセットし、温度 1050°C で10分間のサーマルクリーニングを行い水分や表面の付着物を除去した。

【0047】次に、温度を 510°C にして、キャリアガスに水素、原料ガスにアンモニアとトリメチルガリウムを用い、 GaN より成る第1の下地層を200オングストロームの膜厚で成長させた。

20 【0048】その後、第1の下地層上に第2の下地層として GaN から成り平坦性を有する層を成長温度 1050°C において膜厚 $20\mu\text{m}$ で形成した。本実施例では、成長時のキャリアガスとして水素を20.5L/分、原料ガスとしてアンモニアを5L/分、トリメチルガリウムを25cc/分間、流した。

30 【0049】第2の下地層を成長後、ハイドライド気相エピタキシャル成長装置にセットし、 Ga メタルを石英ボートに用意し、ハロゲンガスに HCl ガスを用いることにより GaCl_3 を生成し、次に、 N ガスであるアンモニアガスと反応させ、 GaN よりなる第1の窒化物半導体層3を成長させた。第1の窒化物半導体層3の成長温度としては 1000°C であり、成長速度を $1\text{mm}/\text{hour}$ として、膜厚 $100\mu\text{m}$ で成長させた。

【0050】次に、第1の窒化物半導体層3上に、第2の窒化物半導体層4をハイドライド気相エピタキシャル成長法装置において成長させた。この時の成長条件としては、成長温度を第1の窒化物半導体層3と同温とし、第2の窒化物半導体層4の成長速度を $50\mu\text{m}/\text{hour}$ で膜厚は $50\mu\text{m}$ で成長させた。

40 【0051】次に、前記工程を繰り返し行い、第2の窒化物半導体層4上に、第1の窒化物半導体層と同様の条件で第3の窒化物半導体層5、その上に第2の窒化物半導体層と同様の条件で第4の窒化物半導体層6を成長させ、窒化物半導体内に成長界面を2つ形成し、応力緩和させた。

【0052】以上により得られた第4の窒化物半導体層6の表面は平坦かつ鏡面となり、CL観察によると貫通転位密度は約 7×10^5 個/ cm^2 となる。このように本発明では厚膜基板であり、低欠陥である窒化物半導体基板を提供することができる。

50 【0053】【実施例2】実施例1において、図2に示

ようにC面を主面としたサファイア基板1上に下地層を形成せずに、直接に第1の窒化物半導体層を核として成長させた他は第1の窒化物半導体層～第4の窒化物半導体層を実施例1と同様の条件で成長させ窒化物半導体基板を得る。得られる窒化物半導体基板はCL方法により観察すると、実施例1と同様に結晶欠陥が $1 \times 10^6 / \text{cm}^2$ 以下の低欠陥である窒化物半導体基板が期待できる。

【0054】[実施例3] 以下に実施例1により得られた窒化物半導体を基板とするレーザ素子の構造を示す実施例3について説明する。

【0055】(アンドープn型コンタクト層101) 実施例1で得られたウェーハをMOCVD装置の反応容器内にセットし、1050℃で窒化物半導体に、TMG(トリメチルガリウム)、TMA(トリメチルアルミニウム)、アンモニアを用い、 $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなるアンドープn型コンタクト層101を $1 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。この層は、Ga₂Nからなる窒化物半導体基板とn型コンタクト層をはじめとする半導体素子との間で、緩衝層としての機能を有する。

【0056】(n型コンタクト層102) 次に得られたバッファ層101上にTMG、TMA、アンモニア、不純物ガスとしてシランガスを用い、1050℃でSiドープした $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなるn型コンタクト層102を $4 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。

【0057】(クラック防止層103) 次に、TMG、TMI(トリメチルインジウム)、アンモニアを用い、温度を900℃にして $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ よりなるクラック防止層103を $0.15 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。

【0058】(n型クラッド層104) 次に、温度を1050℃にして、原料ガスにTMA、TMG及びアンモニアを用い、アンドープの $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなるA層を25Åの膜厚で成長させ、続いて、TMAを止め、不純物ガスとしてシランガスを用い、Siを $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたGa₂NよりなるB層を25Åの膜厚で成長させる。この操作を200回繰り返してA層とB層との積層構造とし、総膜厚 $1 \mu\text{m}$ の多層膜(超格子構造)よりなるn型クラッド層を成長させる。

【0059】(n型ガイド層105) 次に、同様の温度で、原料ガスにTMG及びアンモニアを用い、アンドープのGa₂Nよりなるn型ガイド層105を $0.15 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。このn型ガイド層105は、n型不純物をドープしてもよい。

【0060】(活性層106) 次に、温度を900℃にし、原料ガスにTMI(トリメチルインジウム)、TMG及びアンモニアを用い、不純物ガスとしてシランガスを用い、Siを $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなる障壁層を140Åの膜厚、シランガスを止め、アンドープの $\text{In}_{0.13}\text{Ga}$

0.87N よりなる井戸層を40Åの膜厚で、障壁層/井戸層/障壁層/井戸層の順に積層し、最後に障壁層として、TMI、TMG及びアンモニアを用い、アンドープの $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ を成長させる。活性層106は、総膜厚500Åの多重量子井戸構造(MQW)となる。

【0061】(p型電子閉じ込め層107) 次に、活性層と同じ温度で、原料ガスにTMA、TMG及びアンモニアを用い、不純物ガスとして Cp_2Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム)を用い、Mgを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ よりなるp型電子閉じ込め層107を100Åの膜厚で成長させる。

【0062】(p型ガイド層108) 次に、温度を1050℃にして、原料ガスにTMG及びアンモニアを用い、アンドープのGa₂Nよりなるp型ガイド層108を $0.15 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。このp型ガイド層は、p型不純物をドープしてもよい。

【0063】(p型クラッド層109) 次に、1050℃でアンドープ $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなるA層を25Åの膜厚で成長させ、続いてTMAを止め、 Cp_2Mg を用いて、MgドープGa₂NよりなるB層を25Åの膜厚で成長させ、それを90回繰り返して総膜厚 $0.45 \mu\text{m}$ の超格子層よりなるp型クラッド層109を成長させる。p型クラッド層は、Ga₂NとAlGa₂Nとを積層した超格子構造とする。p型クラッド層109を超格子構造とすることによって、クラッド層全体のAl混晶比を上げることができるので、クラッド層自体の屈折率が小さくなり、さらにバンドギャップエネルギーが大きくなるので、しきい値を低下させる上で非常に有効である。

【0064】(p型コンタクト層110) 最後に、1050℃で、p型クラッド層109の上に、TMG、アンモニア、 Cp_2Mg を用い、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型Ga₂Nよりなるp型コンタクト層110を150Åの膜厚で成長させる。反応終了後、反応容器内において、ウェーハを窒素雰囲気中、700℃でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化する。

【0065】アニーリング後、窒化物半導体を積層させたウェーハを反応容器から取り出し、最上層のp型コンタクト層の表面に SiO_2 よりなる保護膜を形成して、RIE(反応性イオンエッチング)を用い SiCl_4 ガスによりエッチングし、n電極を形成すべきn型コンタクト層102の表面を露出させる。

【0066】次に、 SiO_2 保護膜を形成し、RIEを用い CF_4 ガスによりエッチングすることにより、ストライプ状の導波路領域としてリッジストライプを形成する。

【0067】次にリッジストライプ形成後、Zr酸化物(主として ZrO_2)よりなる絶縁保護膜を、エッチン

グにより露出したp型ガイド層108上に $0.5\mu\text{m}$ の膜厚で形成する。

【0068】p型コンタクト層上にp型電極をNiとAuより形成し、また、エッチングにより露出したn型コンタクト層上にはTiとAlよりn型電極を形成する。このp電極は、リッジ上にストライプ形成されており、同じくストライプ形成されているn電極とは平行な方向で形成する。

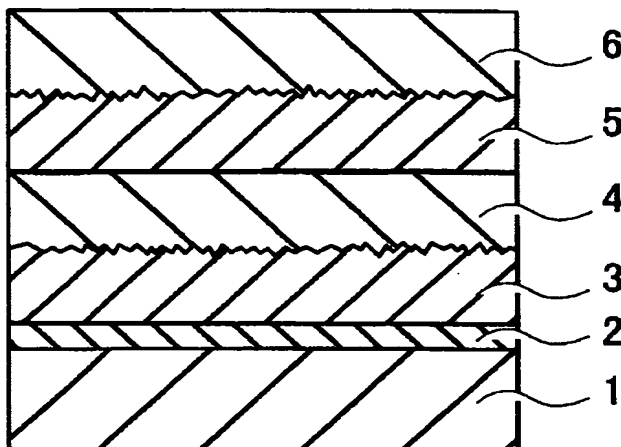
【0069】次に、 SiO_2 と TiO_2 よりなる誘電体多層膜を設けた後、p,n電極上にNi-Ti-Au ($1000\text{\AA}-1000\text{\AA}-8000\text{\AA}$)よりなるパット電極をそれぞれ設けた。この時、共振器面(反射面側)にも SiO_2 と TiO_2 よりなる誘電体多層膜が設けられている。

【0070】以上のようにして得られたレーザ素子は、室温においてしきい値 2.8 kA/cm^2 、 30 mW の出力において発振波長 405 nm の連続発振のレーザ素子が得られる。得られるレーザ素子の素子寿命は、 $3000\sim 20000$ 時間が期待できる。

【0071】

【発明の効果】以上に示す本発明により、割れや欠けを抑制した厚膜基板を可能とし、基板全面の貫通転位を均一に減らした低転位基板を提供することができる。また、本発明により得られた窒化物半導体基板上に、素子構造を成長させることにより、寿命特性等の良好な窒化物半導体レーザ等が期待できる。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態を示す窒化物半導体の模式断面図である。

【図2】本発明の一実施の形態を示す窒化物半導体の模式断面図である。

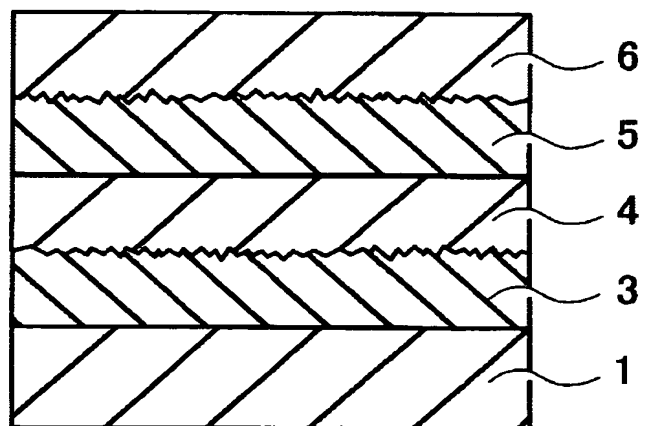
【図3】本発明の成長界面における貫通転位の成長方向を示す模式断面図である。

【図4】本発明の一実施の形態を示す窒化物半導体レーザ素子の模式断面図である。

10 【符号の簡単な説明】

- 1・・・基板
- 2・・・下地層
- 3・・・第1の窒化物半導体層
- 4・・・第2の窒化物半導体層
- 5・・・第3の窒化物半導体層
- 6・・・第4の窒化物半導体層
- 101・・・アンドープn型コンタクト層
- 102・・・n型コンタクト層
- 103・・・クラック防止層
- 20 104・・・n型クラッド層
- 105・・・n型ガイド層
- 106・・・活性層
- 107・・・p型電子閉じ込め層
- 108・・・p型ガイド層
- 109・・・p型クラッド層
- 110・・・p型コンタクト層

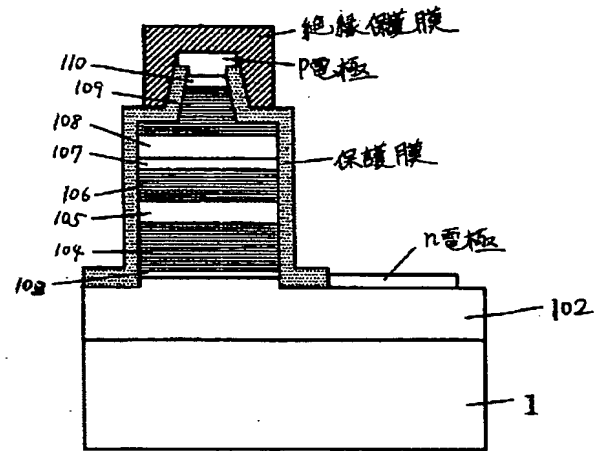
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H 0 1 S 5/323

識別記号

6 1 0

F I

H 0 1 L 29/46

テームコード(参考)

G

F ターム(参考) 4G077 AA03 BE15 DB05 EE05 EF03
TB03 TC14
4M104 AA04 AA09 BB05 BB14 CC01
DD23 EE06 FF13 GG04
5F041 AA40 CA05 CA34 CA40 CA46
CA65
5F045 AA02 AA04 AB14 AC08 AC12
AD06 AD07 AD08 AD09 AD10
AD11 AD12 AD13 AD14 AF04
AF09 AF13 BB12 CA11 CA12
DA53 DA63
5F073 AA11 AA13 AA45 AA51 AA74
CA07 CB02 CB05 CB07 DA05
DA35 EA29